PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 07110572 A

(43) Date of publication of application: 25 . 04 . 95

(51) Int. CI

G03F 1/08 H01L 21/027

(21) Application number: 06105209

(22) Date of filing: 19 . 05 . 94

(30) Priority: 17

17 . 08 . 93 JP 05203234

(71) Applicant:

DAINIPPON PRINTING CO LTD

(72) Inventor:

MIYASHITA HIROYUKI

MORI HIROSHI

TAKAHASHI MASAYASU.

HAYASHI NAOYA

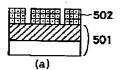
(54) HALFTONE PHASE SHIFT MASK AND BLANK FOR HALFTONE PHASE SHIFT MASK

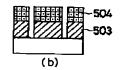
(57) Abstract:

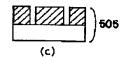
PURPOSE: To provide the halftone phase shift photomask which has sufficient transmittance to short-wavelength light and is usable for high-resolution lithography by krypton fluoride excimer laser exposing, etc.

CONSTITUTION: The layers mainly composed of a chromium compd. of the halftone phase shift photomask 505 including at least $_{\approxeq}1$ layers mainly composed of the chromium compd. in the halftone phase shift layers on a transparent substrate are the compd. contg. at least fluorine atoms in addition to chromium atoms and, therefore, the prescribed or higher transmittance is obtainable in spite of the short-wavelength exposure. Since this photomask is usable for Krypton fluoride excimer laser exposing (wavelength: 248nm), etc., the high-resolution lithography is realized. The mask is formable by nearly the same method as the method for the conventional type photomasks and, therefore, the yield is improved and the cost is reduced.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO







(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-110572

(43)公開日 平成7年(1995)4月25日

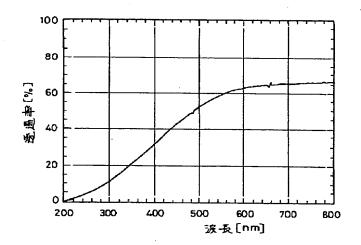
(51) Int. C1. 6 G03F 1/08	識別記号 庁内整理番号 A	F I 技術表示箇所		
HO1L 21/027	7352-4M 7352-4M	HO1L 21/30 502 P 528		
		審査請求 未請求 請求項の数18 〇L (全13頁)		
(21)出願番号	特願平6-105209	(71)出願人 000002897		
(00) III FF F7		大日本印刷株式会社		
(22)出願日	平成6年(1994)5月19日	東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号		
(31)優先権主張番号	特願平5-203234	(72)発明者 宮下裕之東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号大		
(32)優先日	平5 (1993) 8月17日	日本印刷株式会社内		
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(72)発明者 毛利 弘		
		東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号大		
		日本印刷株式会社内		
		(72)発明者 高橋正泰		
		東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号大		
		日本印刷株式会社内		
		(74)代理人 弁理士 韮澤 弘 (外7名)		
		最終頁に続く		

(54) 【発明の名称】ハーフトーン位相シフトフォトマスク及びハーフトーン位相シフトフォトマスク用プランクス

(57)【要約】

【目的】 短波長光に対して十分な透過率を有し、フッ化クリプトンエキシマレーザー露光等による高解像度リソグラフィーに使用可能なハーフトーン位相シフトフォトマスク。

【構成】 透明基板上のハーフトーン位相シフト層がクロム化合物を主体とする層を少なくとも1層以上含むハーフトーン位相シフトフォトマスクにおいて、そのクロム化合物を主体とする層がクロム原子の他に少なくともフッ素原子を含む化合物であるので、短波長露光でも所定以上の透過率が得られ、フッ化クリプトンエキシマレーザー露光(波長:248nm)等にも使用できるため、高解像度リソグラフィーが実現できる。また、従来型フォトマスクとほとんど同じ方法でマスク化できるため、歩留りの向上、コストの低減が実現できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板上のハーフトーン位相シフト層がクロム化合物を主体とする層を少なくとも1層以上含むハーフトーン位相シフトフォトマスクにおいて、前記クロム化合物が、クロム原子の他に少なくともフッ素原子を含む化合物であることを特徴とするハーフトーン位相シフトフォトマスク。

【請求項2】 請求項1において、前記クロム化合物が、クロム原子及びフッ素原子の他に、酸素、炭素、硫黄、窒素、水素の中、少なくとも1つの原子を含む化合物であることを特徴とするハーフトーン位相シフトフォトマスク。

【請求項3】 請求項1又は2において、前記クロム化合物を主体とする層が、露光光での偏光解析法により求められる屈折率を0.1以上に変化させない範囲で、クロム、フッ素、酸素、炭素、硫黄、窒素、水素原子以外の不純物原子を含有することを特徴とするハーフトーン位相シフトフォトマスク。

$$\phi = \sum_{k=1}^{n-1} \chi^{k, k+1} + \sum_{k=2}^{n-1} 2\pi (u_k - 1) d_k / \lambda$$

ここで、 ϕ は前記透明基板上に(m-2) 層の多層膜が構成されているフォトマスクを垂直に透過する光が受ける位相変化であり、 χ ''' は k 番目の層と(k+1)番目の層との界面で起きる位相変化、 u 、 d 、

【請求項5】 請求項1から4の何れか1項において、ハーフトーン位相シフト層の露光光に対する透過率が、その露光光に対する前記ハーフトーン位相シフト層の開口部透過率を100%としたときに、1乃至50%であることを特徴とするハーフトーン位相シフトフォトマスク。

【請求項6】 請求項1から5の何れか1項において、ハーフトーン位相シフト層が、少なくともフッ素を含むクロム化合物からなる層と、クロム、酸化クロム、窒化クロム、酸化窒化クロム、酸化炭化空化クロムの中の何れか1つからなる層とを含むことを特徴とするハーフトーン位相シフトフォトマスク。

【請求項 7 】 請求項 1 から 6 の何れか 1 項において、前記クロム化合物が、 X 線光電子分光法による分析値として、クロム原子を 1 0 0 としたときに、フッ素原子を 1 0 0 以上含む化合物であることを特徴とするハーフトーン位相シフトフォトマスク。

【請求項8】 請求項1から7の何れか1項において、前記クロム化合物が、X線光電子分光法による分析値として、クロム原子を100としたときに、150以下の割合で酸素原子を含む化合物であることを特徴とするハーフトーン位相シフトフォトマスク。

【請求項9】 請求項1から8の何れか1項において、前記クロム化合物が、X線光電子分光法による分析値として、クロム原子を100としたときに、250以下の割合で炭素原子を含む化合物であることを特徴とするハーフトーン位相シフトフォトマスク。

【請求項10】 透明基板上のハーフトーン位相シフト層がクロム化合物を主体とする層を少なくとも1層以上含むハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクスにおいて、前記クロム化合物が、クロム原子の他に少なくともフッ素原子を含む化合物であることを特徴とするハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクス。

【請求項11】 請求項10において、前記クロム化合物が、クロム原子及びフッ素原子の他に、酸素、炭素、硫黄、窒素、水素の中、少なくとも1つの原子を含む化合物であることを特徴とするハーフトーン位相シフトフォトマスク用プランクス。

【請求項12】 請求項10又は請求項11において、前記クロム化合物を主体とする層が、露光光での偏光解析法により求められる屈折率を0.1以上に変化させない範囲で、クロム、フッ素、酸素、炭素、硫黄、窒素、水素原子以外の不純物原子を含有することを特徴とするハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクス。

【請求項13】 請求項10から12の何れか1項において、ハーフトーン位相シフト層が、透明基板上に以下で示す式により求まる位相差のが $n\pi\pm\pi/3$ ラジアン(nは奇数)の範囲となるように形成されていることを特徴とするハーフトーン位相シフトフォトマスク用プランクス。

$$\phi = \sum_{k=1}^{n-1} \chi^{k, k+1} + \sum_{k=2}^{n-1} 2\pi (u_k - 1) d_k / \lambda$$

ここで、 φは前記透明基板上に(m-2)層の多層膜が構成されているフォトマスク用プランクスを垂直に透過する光が受ける位相変化であり、 χ ' ' ' は k 番目の層と(k+1)番目の層との界面で起きる位相変化、

 u_1 、 d_1 はそれぞれ k番目の層を構成する材料の屈折率と膜厚、 λ は露光光の波長である。ただし、k=1の層は前記透明基板、k=mの層は空気とする。

50 【請求項15】 請求項10から14の何れか1項にお

30

40

いて、ハーフトーン位相シフト層が、少なくともフッ素 を含むクロム化合物からなる層と、クロム、酸化クロ ム、窒化クロム、酸化窒化クロム、酸化炭化クロム、酸 化炭化窒化クロムの中の何れか1つからなる層とを含む ことを特徴とするハーフトーン位相シフトフォトマスク 用ブランクス。

【請求項16】 請求項10から15の何れか1項にお いて、前記クロム化合物が、X線光電子分光法による分 析値として、クロム原子を100としたときに、フッ素 原子を100以上含む化合物であることを特徴とするハ 10 ーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクス。

【請求項17】 請求項10から16の何れか1項にお いて、前記クロム化合物が、X線光電子分光法による分 析値として、クロム原子を100としたときに、150 以下の割合で酸素原子を含む化合物であることを特徴と するハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランク

【請求項18】 請求項10から17の何れか1項にお いて、前記クロム化合物が、X線光電子分光法による分 析値として、クロム原子を100としたときに、250 以下の割合で炭素原子を含む化合物であることを特徴と するハーフトーン位相シフトフォトマスク用プランク

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、LSI、超LSI等の 高密度集積回路の製造に用いられるフォトマスク及びそ のフォトマスクを製造するためのフォトマスクブランク に関し、特に、微細寸法の投影像が得られるハーフトー ン位相シフトフォトマスク、この位相シフトフォトマス クを製造するためのハーフトーン位相シフトフォトマス ク用ブランクスに関する。

[0002]

【従来の技術】IC、LSI、超LSI等の半導体集積 回路は、フォトマスクを使用したいわゆるリソグラフィ 一工程を繰り返すことによって製造されるが、特に微細 寸法の形成には、例えば、特開昭58-173744号 公報、特公昭62-59296号公報等に示されている ような位相シフトフォトマスクの使用が検討されてい る。位相シフトフォトマスクには様々な構成のものが提 案されているが、その中でも、例えば米国特許第4.8 90、309号等に示されるような、いわゆるハーフト ーン位相シフトフォトマスクが早期実用化の観点から注 目を集め、特開平5-2259号公報、特開平5-12 7361号公報等のように、製造工程数の減少による歩

留りの向上、コストの低減等が可能な構成、材料に関し て、いくつかの提案がされてきている。

【0003】ここで、ハーフトーン位相シフトフォトマ スクを図面に従って簡単に説明する。図12はハーフト -ン位相シフトリソグラフィーの原理を示す図、図13 は従来法を示す図である。図12(a)及び図13 (a) はフォトマスクの断面図、図12(b)及び図1

3 (b) はフォトマスク上の光の振幅、図12 (c) 及 び図13(c)はウエーハー上の光の振幅、図12. (d) 及び図13(d) はウエーハー上の光強度をそれ ぞれ示し、101及び201は基板、202は100% 遮光膜、102は入射光の位相を実質的に180度ずら し、かつ、透過率が1乃至50%である半透明膜、10 3及び203は入射光である。従来法においては、図1 3 (a) に示すように、石英ガラス等からなる基板 2 0 1上にクロム等からなる100%遮光膜202を形成 し、所望のパターンの光透過部を形成してあるだけであ り、ウエーハー上での光強度分布は図13(d)に示す ように裾広がりとなり、解像度が劣ってしまう。一方、 ハーフトーン位相シフトリソグラフィーでは、半透明膜 102を透過した光とその開口部を透過した光とでは位 相が実質的に反転するので、図12(d)に示すよう に、ウエーハー上でパターン境界部での光強度が0にな り、その裾広がりを抑えることができ、したがって、解 像度を向上させることができる。

【0004】ここで、注目すべき点は、ハーフトーン以 外のタイプの位相シフトリソグラフィーでは、遮光膜と 位相シフター膜とが異なるパターンであるため、最低2 回の製版工程を必要とするのに対し、ハーフトーン位相 シフトリソグラフィーでは、パターンが一つであるた め、製版工程は本質的に1回だけでよいという点であ り、これがハーフトーン位相シフトリソグラフィーの大 きな長所となっている。

【0005】ところで、ハーフトーン位相シフトフォト マスクの半透明膜102には、位相反転と透過率調整と いう2つの機能が要求される。この中、位相反転機能に ついては、ハーフトーン位相シフト部を透過する露光光 と、その開口部を透過する露光光との間で、位相が実質 的に反転するようになっていればよい。ここで、ハーフ トーン位相シフト層102を、例えばM.Born、 E. Wolf著「Principles of Opt ics」628~632頁に示される吸収膜として扱う と、多重干渉を無視できるので、垂直透過光の位相変化 は.

$$\phi = \sum_{k=1}^{n-1} \chi^{k, k+1} + \sum_{k=2}^{n-1} 2\pi (u_k - 1) d_k / \lambda \qquad (1)$$

により計算され、 ϕ がn π \pm π / 3 (n は奇数) の範囲 に含まれるとき、上述の位相シフト効果が得られる。な 50 構成されているフォトマスクを垂直に透過する光が受け

お、式(1)で、φは基板上に(m-2)層の多層膜が

5

る位相変化であり、 $\chi^{\text{t.i.i.}}$ は k 番目の層と (k+1) 番目の層との界面で起きる位相変化、u,、d, はそれぞれ k 番目の層を構成する材料の屈折率と膜厚、 λ は露光光の波長である。ただし、k=1 の層は基板、k=m の層は空気とする。

【0006】一方、ハーフトーン位相シフト効果が得られるための、ハーフトーン位相シフト部の露光光透過率は、転写パターンの寸法、面積、配置、形状等によって決定され、パターンによって異なる。実質的に、上述の効果を得るためには、ハーフトーン位相シフト部の露光 10 光透過率を、パターンによって決まる最適透過率を中心として、最適透過率土数%の範囲内に含まれるようにしなければならない。通常、この最適透過率は、開口配至100%としたときに、転写パターンによって1乃至50%という広い範囲内で大きく変動する。すなわち、あらゆるパターンに対応するためには、様々な透過率を有するハーフトーン位相シフトフォトマスクが要求される。

【0007】実際には、位相反転機能と透過率調整機能とは、基板材料とハーフトーン位相シフト膜を構成する材料(多層の場合は、各層を構成する各材料)の複素配折率(屈折率と消衰係数)と厚さとによって決定される。つまり、ハーフトーン位相シフト膜の膜厚を調整し、前記式(1)により求まる位相差のが $n\pi\pm\pi/3$ (n は奇数)の範囲に含まれるように基板上に成膜したときの露光光透過率が1万至50%の範囲に含まれんときの露光光透過率が1万至50%の範囲に含まれるハーフトーン位相シフトーン位相シフトフォトのような材料が、ハーフトーン位相シフトフォトマスクのハーフトーン位相シフト層として使える。このよび特別平5-127361号公報に示れるクロム化合物を主体とする膜等が知られている。【0008】

【発明の解決しようとする課題】ところで、上記のクロ ム化合物を主体する膜は、クロムの酸化物、窒化物、酸 化窒化物、酸化炭化物、酸化炭化窒化物であり、これら の膜の露光光に対する透過率は、露光光の波長によって 大きく変わる。例えば、図14に、クロムターゲットの 酸素雰囲気中反応性スパッタリング法により合成石英基 板上に成膜された酸化クロム膜の分光透過率曲線を示 す。ここで、酸化クロム膜の膜厚はおよそ50ナノメー トルである。図14より明らかなように、酸化クロム膜 の透過率は、短波長域で急激に落ち込む。このため、こ の酸化クロムをハーフトーン位相シフター層に用いたハ ーフトーン位相シフトフォトマスクは、高圧水銀灯のg 線(436ナノメートル)、i線(365ナノメート ル)の露光には使用できるものの、より高解像度が実現 できるフッ化クリプトンエキシマレーザー (248ナノ メートル)では、透過率が低すぎて使用できないという 問題があった。また、窒化クロム膜、酸化窒化クロム 膜、酸化炭化クロム膜、酸化炭化窒化クロム膜について

も、同様にフッ化クリプトンエキシマレーザー露光に使 50

用できないため、高解像度リソグラフィーに対応できないという問題があった。

【0009】本発明はこのような状況に鑑みてなされたものであり、その目的は、短波長光に対して十分な透過率を有し、フッ化クリプトンエキシマレーザー露光等による高解像度リソグラフィーに使用可能なハーフトーン位相シフトフォトマスク及びハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクスを提供することである。

[0010]

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の問題に 鑑み、フッ化クリプトンエキシマレーザー光の位相を反 転する膜厚に成膜したときに、その透過率がハーフトー ン位相シフト層としてて使える範囲に含まれるようなハ ーフトーン位相シフト材料を開発すべく研究の結果、完 成に到ったものである。

【0012】ハーフトーン位相シフトリソグラフィーで は、ハーフトーン位相シフト層を構成する膜の露光光で 30 の屈折率と消衰係数を、例えば偏光解析法等により求め て、上記式(1)により求まる、露光光の位相反転する のに必要な膜厚だけ、透明基板上に成膜したときの透過 率が、前記の転写パターン等から決定される最適透過率 となることが求められる。フッ化クリプトンエキシマレ ーザー露光を想定した場合、従来のフッ素原子を含まな い酸化クロム、窒化クロム、酸化窒化クロム、酸化炭化 クロム、酸化炭化窒化クロムを主体とする膜では、位相 を反転する膜厚での透過率が低すぎて、ハーフトーン位 相シフト層として使用できないのに対し、本発明のフッ 素原子を含むクロム化合物は、含まれるフッ素原子やそ の他の原子の割合によって、屈折率、消衰係数が変動 し、位相反転するときの膜厚での露光光に対する透過率 が、要求される最適透過率となるように組成を調整する ことができる。この場合、単層でハーフトーン位相シフ ト層として用いることができるが、露光光に対する透過 率を要求される透過率よりも高くなるように成膜してお いてから、位相反転機能を損なわない範囲内で透過率を 調整する遮光層を積層することもできる。

【0013】また、本発明のフッ素原子を含むクロム化合物をハーフトーン位相シフト層として用いたハーフト

ーン位相シフトフォトマスク及びハーフトーン位相シフトフォトマスク用プランクスは、作製後に空気中又は真空中等で150℃以上に加熱することにより、露光光に対する透過率を変えることもできる。また、空気、水蒸気等の酸化性雰囲気、あるいは、水素等の還元性雰囲気にさらすことによっても、露光光に対する透過率を変えることができる。これらの場合、特にこれらのガスのプラズマにさらすことが効果が高い。

【0014】本発明のフッ素原子を含むクロム化合物を 形成するためには、従来の薄膜形成技術である、スパッ タリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等が 利用できる。

【0015】スパッタリング法によって本発明のフッタリング法によって本発明のフッムを原子を含むクロム化合物を得るためには、金属クロムと主体とするタームを主体とするタームを主体となるリーズを展りている。これにより、アルコン、平地では、アッターが、アルーガスを表して、では、アッターが、アッターが、アッターが、アッターが、アッターが、アッターが、アッターが、アッターが、アッターが、アッターが、アッターが、アッターが、アッターが、アッターが、アッターが、アッターが、アッターが、アッターが、アッターが、アッタッ、大きな、アッターで、アッターが、アックをでは、アッターが、アッターが、アッターが、アックをでは、アックをでは、アックをでは、アックをでは、アッターが、アックをでは、アックをでは、アックをでは、アックをでは、アックをでは、アックをでは、アックをでは、アックをでは、アックをでは、アックをでは、アックをでは、アックをでは、アックをでは、アックをでは、アックをでは、アックをでは、アックをでは、アッのでは、ア

【0016】真空蒸着法によって本発明のフッ素原子を含むクロム化合物膜を得るためには、タングステンメッキされたコイル又はボート、カーボンるつぼ等による抵抗加熱法、又は、電子、取射によるいわゆるEB蒸着法により、金属クロいるを取り、予めフッ素化させたクロムを蒸着源として用いる。この際、フッ素、四フッ化炭の他のフッ化硫黄化のフッ化硫黄及びその他のフッ化硫黄化ウッ化・ニフッ化・コッ化でである。このを素、炭酸ガスを雰囲気とより、水のできる。この場合も、蒸着条件を変えることに数を調整することができる。

【0017】さらに、イオンプレーティング法によって本発明のフッ素原子を含むクロム化合物膜を得るためには、金瓜クロム、又は、予めフッ素化させたクロムを蒸発源として用い、フッ素、四フッ化炭素、六フッ化硫黄、三フッ化窒素、三フッ化塩素等のフッ素源となるガスと、必要に応じて、酸素、窒素、炭酸ガス等の酸素源、窒素源、炭素源となるガスとの混合ガスを雰囲気とすればよい。この場合も、成膜条件により、屈折率、消衰係数を調整することができる。

【0018】ここで、一例として、金属クロムをターゲ 50

ットに用いて、アルゴンガスとフッ素源となる四フッ化 炭素ガスとの混合ガスによる反応性直流 (DC) スパッ タリング法により、本発明のフッ素原子を含むクロム化 合物膜を成膜する場合について、詳細に説明する。

【0019】よく洗浄したシリコンウエーハー上に、アルゴンガスと四フッ化炭素ガスとの流量比を変化させて成膜した膜の屈折率と消衰係数とを、市販の分光エリプソメーターで測定し、例えば、露光光としてフッ化クリプトンエキシマレーザー光(波長248nm)、基板を合成石英として、露光光の位相を180度ずらすときの膜厚を計算する。実際に、フォトマスク用合成石英基板上にこの膜厚だけ成膜したときの露光光の透過率が1から50%の範囲に含まれていれば、ハーフトーン位相シフト膜として使用できることになる。

【0020】ここで、通常のプレーナー型直流マグネト ロンスパッタリング装置を用い、ガス圧を4ミリトー ル、ガス流量を、アルゴンガスと四フッ化炭素ガスと併 せて100sccmとし、スパッター電流密度を0.0 1アンペア/平方センチメートルとしたときの、アルゴ ンガス:四フッ化炭素ガス流量比を、100:0、9 0:10.80:20.78:22.76:24.7 4:26、72:28、65:35での、250nm波 長における屈折率と消衰係数の測定結果を図8に示す。 なお、ここで、分光エリプソメーターは、ソプラ社製E S-4Gを用い、光学定数の計算には、同社製ソフトウ エアーMOSSを用いた。また、図9に、各ガス流量比 の膜について、前記の式(1)により求まる250nm の露光光の位相を180度ずらすために必要な膜厚を示 す。この必要な膜厚はガス流量比によって変るものの、 30 120から220 nmの膜厚で波長250 nmの露光光 の位相が反転することが分かる。

【0021】一方、図10に、各ガス流量比の膜を90ミル厚のフォトマスク用合成石英基板上に約170nm成膜したときの250nm光の透過率を示す。透過率測定には、分光光度計(ヒューレットパッカード社製HP8450A)を用い、空気をレファレンスとした。図9と図10から、ハーフトーン位相シフト膜として使用可能なフッ素原子を含むクロム化合物は、前記の成膜条件の場合、アルゴンガスと四フッ化炭素ガスとの流量比40が、少なくとも90:10よりも四フッ化炭素ガスが多い領域であることが分かる。

【0022】次に、各流量比で成膜した膜の、X線光電子分光法(XPS)によるクロム、フッ索、炭素、酸素の組成比を図11に示す。ここで、膜中に含まれる元素として分析されるのは、クロム、フッ素、炭素、酸素であった。そこで、クロム原子を100としたときの、フッ索原子の存在数を図11(a)に、炭素原子の存在数を図11(c)にそれぞれ示す。また、X線光電子分光法による組成分析は後記の条件で行った。図11、及び、図9、図10に

示される通り、膜中のフッ素原子の含有量が増すにつれ て、位相反転するときの露光光透過率は上昇する。一般 的に、ハーフトーン位相シフト効果を得るためには、1 から50%の露光光透過率が要求されるが、本発明のク ロム化合物が適正なハーフトーン位相シフト材料となる ためには、特に、膜中のフッ素原子の含有量を、クロム 原子100に対して100以上にする必要があることが 分かる。クロム原子100に対して、フッ素原子が10 0未満である場合、図10、図11より明らかなよう に、膜は金属膜に近い遮光膜となってしまい、露光光の 位相を反転する膜厚だけ成膜すると、露光光をほとんど 透過しなくなってしまい、ハーフトーン位相シフトの効 果が得られなくなってしまう。また、クロム原子100 に対して、フッ素原子を350以上含む膜は、そのまま ではハーフトーン位相シフト効果が得られないものの、 位相変化量を大きく変えない範囲で遮光性の高い膜と積 層すれば、ハーフトーン位相シフト膜として使用でき

【0023】次に、図11(b)、(c)に示す通り、 炭素原子、酸素原子は、フッ素原子のようなハーフトー ン位相シフト機能とのはっきりとした相関はない。上記 の条件で成膜されるクロム化合物は、図11に示される 通り、クロム原子100に対し炭素原子を250以下、 酸素原子を150以下含有しているが、これらの含有量 は、上記のフッ素原子の含有量のようにハーフトーン位 相シフト膜に要求される特性と明確な関連は見出せな い。ここで、炭素原子は、スパッタリングの際の四フッ 化炭素ガスから供給されていることが考えられるが、同 時に、成膜雰囲気、分析中の雰囲気等からのコンタミネ ーションである可能性が考えられる。特に、真空中で は、真空ポンプ等による汚染は十分に考えられる。ま た、酸素原子は、上記条件の場合、スパッタリング中に 積極的に供給していないので、成膜装置のリーク、ある いは、成膜後、分析中の酸化が考えられる。何れにして も、図8~図11から明らかなように、炭素原子、酸素 原子の含有量がクロム原子100に対して、それぞれ、 250以下、150以下であれば、ハーフトーン位相シ フト膜として十分に使用できる。

【0024】また、ここで示す成膜条件では、ハーフトーン位相シフト膜として使用できるフッ素原子を含むク

ロム化合物は、上記の通り、アルゴンガス:四フッ化炭 素ガス流量比が、少なくとも90:10よりも四フッ化 炭素ガスが多い領域であるが、これは、成膜条件、成膜 装置により、一般的に異なる。しかしながら、どのよう な成膜条件、成膜装置を使っても、特にクロム原子とフ ッ素原子との組成比が、クロム原子を100としたとき に、フッ素原子が100以上であるときだけ、ハーフト ーン位相シフト効果が得られる化合物膜が得られる。ま た、同様に、アルゴン/四フッ化炭素混合ガス以外のガ スを用いたスパッタリング成膜の場合においても、ま た、スパッタリング以外の成膜法による場合において も、クロム原子とフッ素原子とが上記の組成範囲に含ま れれば、ハーフトーン位相シフト層に適応できる。ま た、炭素原子、酸素原子は、クロム原子100に対し て、それぞれ250以下、150以下であれば問題がな L3 .

【0025】さらに、以上は、露光光としてフッ化クリプトンエキシマレーザーを想定した場合について述べたが、この他の遠紫外波長域の露光光の場合も同様である。また、上記の組成範囲に含まれれば、水銀灯のg線(436nm)、i線(365nm)等、紫外から可視域の波長の露光にも使用できる。

【0026】ここで、本発明において、上記のX線光電子分光分析は以下の通り行った。

【0027】 X線光電子分光装置は、VG SCIEN TIFIC社製ESCALAB210を用いた。ESC ALAB210の電子エネルギー分析器は150度同心 半球型アナライザーで、5チャンネルトロンを用いて、 X線光電子スペクトルを測定した。

30 【0028】データ処理部は、DEC Micro PDP11/53で、VGS DATA SYSTEM VGS5250 Version Jan. 1992のソフトウエアーを用いて定量計算等を行った。

【0029】この装置のANALYZER WORK FUNCTIONは、4.63e Vであった。この装置の基本性能は、励起X線源として $MgK\alpha$ (1253. 60eV)を用い、400 Wで測定したとき、Ag03 d 5/2 ピークで次の表のようになる。

[0030]

位相シフト膜として使用できるフッ素原子を含むク 40 エネルギー分解能 (e V) 0.82 0.86 1.00

エネルギー分解能(e V)	0.82	0.86	1. 00	1. 50
感度(kcps/mm²)	3 5	120	330	860

測定条件は、以下の通りである。

【0031】 X線源は、A I K α線1486.60 e V の励起線を用い、300 Wで測定した。 X線の入射角は、試料法線から約60度、検出器は試料に対して法線上に配置してある。

【0032】真空度の測定は、MILLENIA SE RIES IPGC1を用いた。真空度は5×10'° mbar以上1×10'mbar以下であった。排気系 は、Perkin-Elmer製イオンポンプ207-50 0230(2201/s)、及び、D1GITEL50

現できる。

12

らば、同等のスペクトル品質での測定が可能である。

0 コントローラーによる。

【0033】分析領域は、約1mm φ以下の領域とした。XPSスペクトルは、結合エネルギー毎に分けて測定した。ワイドスキャンは1100eV~0eV(B. E.)、Cr2pは620~570eV(B. E.)、F1sは670~710eV(B. E.)、O1sは560~520eV(B. E.)、C1sは320~270eV(B. E.)で測定した。

【0034】各測定とも、CAEモードで測定し、ワイドスキャンのときは、Pass Energy100e V、1eVステップ、スキャン回数3で、それ以外の場合は、Pass Energy20eV、0.1eVステップ、スキャン回数3で測定した。Channei Timeは何れも50msであった。

【0035】本測定では、これらの測定条件を採用したが、これは一例にすぎず、一般的な装置では、帯電量を考慮し、分解能、感度を著しく損なわない実用上十分な範囲で測定することが可能である。

【0036】元素組成定量計算手順は、次の通りである。パックグラウンドの差し引きは、ソフトウエアー中のShirley型を用い、パックグラウンドの決定には、主ピークのサテライトの影響等を受けないように、最も自然なピーク形状になるように十分に考慮した。定量計算には、同じくソフトウエアー中のScofieldの相対感度係数を基に、測定によって得られたピーク面積を相対感度係数で除したものから、各元素の組成比を計算した。構成元素の組成比は、計算された組成比がエッチング時間によらずほぼ一定となったときの値を採用した。Scofield相対感度係数は、フッ素が4.26、炭素が1.00、酸素が2.85、クロムが7.60である。

【0037】エッチング条件は、次の通りである。イオン銃EXO5差動排気型二段静電レンズ付き電子衝撃型イオン銃を用い、コントローラーとして400X GUN SUPPLYユニットを用い、PHYSICALIMAGE UNITの倍率を1として用いた。試料電流の測定には、626 SAMPLE CURRENT METERを用いた。

【0038】 真空度は 1×10 1 m b a r $\sim1\times10$ 1 m b a r の範囲で、試料電流が -0.5μ A ~-1.5 μ A程度の範囲でエッチングを行った。FILAMEN T電流は約2.4A、EMISSION電流は $5\sim10$ mA、SOURCE ENERGYは $3\sim5$ k Vであった。エッチングガスとしてアルゴンガスを用いた。

【0039】エンチング時間は、基板のエッチングレートにより異なり、検出された元素の存在比率がほぼ一定とみなせるまでエッチングとXPSスペクトル測定を交互に行った。電子銃を用いた帯電補正は行わなかった。本発明における上記測定条件、エッチング条件は一例にすぎず、一般的に、感度、分解能を損なわない範囲内な 50

【0040】さて、本発明の説明に戻って、本発明のフッ素原子を含むクロム化合物を単層でハーフトーン位相シフト層とした場合、クロム原子を母材としているために、従来型のフォトマスクの遮光膜とほとんど同じ方法でパターニングができ、また、多層膜でハーフトーン位相シフト層を構成する場合も、透過率を調整する遮光層

として、クロム、酸化クロム、窒化クロム、酸化窒化クロム、酸化炭化クロム、酸化炭化窒化クロム等を用いると、従来とほぼ同じ方法で1回のパターニング工程で製版できる。このため、歩留りの向上、コストの低減が実

【0041】以上説明したように、本発明のハーフトーン位相シフトフォトマスクは、透明基板上のハーフトーン位相シフト層がクロム化合物を主体とする層を少なくとも1層以上含むハーフトーン位相シフトフォトマスクにおいて、前記クロム化合物が、クロム原子の他に少なくともフッ素原子を含む化合物であることを特徴とするものである。

【0042】この場合、クロム化合物が、クロム原子及びフッ素原子の他に、酸素、炭素、硫黄、窒素、水素の中、少なくとも1つの原子を含む化合物であってもよい。さらに、クロム化合物を主体とする層が、露光光での偏光解析法により求められる屈折率を0.1以上に変化させない範囲で、クロム、フッ素、酸素、炭素、硫黄、窒素、水素原子以外の不純物原子を含有していてもよい。また、ハーフトーン位相シフト層が、透明基板上に以下で示す式により求まる位相差のがnπ±π/3ラジアン(nは奇数)の範囲となるように形成されていることが望ましい。

$$\phi = \sum_{k=1}^{n-1} \chi^{k, k+1} + \sum_{k=2}^{n-1} 2\pi (u_k - 1) d_k / \lambda$$

ここで、 ϕ は透明基板上に(m-2)層の多層膜が構成されているフォトマスクを垂直に透過する光が受ける位相変化であり、 χ^{k-k-1} は k 番目の層と(k+1)番目の層との界面で起きる位相変化、 u_k 、 d_k はそれぞれ k 番目の層を構成する材料の屈折率と膜厚、 λ は露光光の波長である。ただし、k=1 の層は透明基板、k=mの層は空気とする。

【0043】また、ハーフトーン位相シフト層の露光光に対する透過率が、その露光光に対するハーフトーン位相シフト層の開口部透過率を100%としたときに、1乃至50%であることが望ましい。さらに、ハーフトーン位相シフト層が、少なくともフッ素を含むクロム化合物からなる層と、クロム、酸化クロム、窒化クロム、酸化窒化クロム、酸化炭化窒化クロム、酸中の何れか1つからなる層とを含んでいてもよい。

【0044】また、上記のクロム化合物は、X線光電子分光法による分析値として、クロム原子を100とした

ときに、フッ素原子を100以上含む化合物であることが望ましく、また、150以下の割合で酸素原子を含む化合物であることが望ましく、さらには、250以下の割合で炭素原子を含む化合物であることが望ましい。

【0045】また、本発明のハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクスは、透明基板上のハーフトーン位相シフト層がクロム化合物を主体とする層を少なくとも1層以上含むハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクスにおいて、前記クロム化合物が、クロム原子の他に少なくともフッ素原子を含む化合物であることを 10特徴とするものである。

【0046】この場合、クロム化合物が、クロム原子及びフッ素原子の他に、酸素、炭素、硫黄、窒素、水素の中、少なくとも1つの原子を含む化合物であってもよい。さらに、クロム化合物を主体とする層が、露光光での偏光解析法により求められる屈折率を0.1以上に変化させない範囲で、クロム、フッ素、酸素、炭素、硫黄、窒素、水素原子以外の不純物原子を含有していてもよい。また、ハーフトーン位相シフト層が、透明基板上に以下で示す式により求まる位相差のがnπ±π/3ラ 20ジアン(nは奇数)の範囲となるように形成されていることが望ましい。

$$\phi = \sum_{k=1}^{n-1} \chi^{k, k+1} + \sum_{k=2}^{n-1} 2\pi (u_k - 1) d_k / \lambda$$

ここで、 ϕ は透明基板上に(m-2)層の多層膜が構成されているフォトマスク用プランクスを垂直に透過する光が受ける位相変化であり、 χ ''' は k 番目の層と (k+1) 番目の層との界面で起きる位相変化、u 、 d はそれぞれ k 番目の層を構成する材料の屈折率と膜厚、 λ は鑑光光の波長である。ただし、k=1 の層は透明基板、k=m の層は空気とする。

【0047】また、ハーフトーン位相シフト層の露光光に対する透過率が、その露光光に対する透明基板の透過率を100%としたときに、1万至50%となるような膜厚で、透明基板上に形成されていることが望ましい。さらに、ハーフトーン位相シフト層が、少なくともフッ素を含むクロム化合物からなる層と、クロム、酸化クロム、窒化クロム、酸化窒化クロム、酸化炭化のロム、酸化炭化クロム、酸化炭化

【0048】また、上記のクロム化合物は、X線光電子分光法による分析値として、クロム原子を100としたときに、フッ素原子を100以上含む化合物であることが望ましく、また、150以下の割合で酸素原子を含む化合物であることが望ましい。 【0049】

【作用】本発明のハーフトーン位相シフトフォトマスク 及びハーフトーン位相シフトフォトマスク用プランクス 50 においては、ハーフトーン位相シフト層に使用するクロム化合物を主体とする層がクロム原子の他に少なくともフッ素原子を含む化合物であるので、短波長露光でも所定以上の透過率が得られ、フッ化クリプトンエキシマレーザー露光等にも使用できるため、高解像度リソグラフィーが実現できる。また、従来型フォトマスクとほとんど同じ方法でマスク化できるため、歩留りの向上、コストの低減が実現できる。

[0050]

0 【実施例】以下、本発明のハーフトーン位相シフトフォトマスク及びハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクスの実施例について説明する。

【実施例1】本発明のハーフトーン位相シフトフォトマスク用プランクスの実施例を図1に従って説明する。同図(a)に示すように、鏡面研磨されたシリコンウエーハー401上に、スパッタリング法で、以下に示す通りの条件で、クロム化合物膜402を約30nmの厚さに成膜し、偏光解折用サンプル407を得た。

【0051】成膜装置 : プレーナー型DCマグ

20 ネトロンスパッター装置

ターゲット : 金属クロム

ガス及び流量 :アルゴンガス76sccm+六フッ化硫

黄ガス 2 4 sccm

スパッター圧力 :約3ミリトール

スパッター電流 :6アンペア

次に、市販の分光エリプソメーター(ソプラ社製ES-4G)で、このサンプル407のKrFエキシマレーザー波長(248nm)での屈折率u及び消衰係数kを測定したところ、それぞれu=1.996、k=0.437であった。これを、前記のM.Born、E.Wolf著「Principles of Optics」628~632頁に示される金属膜として扱い、フォトマスクの基板として使われる高純度合成石英上に成膜したときに、248nmの波長の透過光の位相を180度ずらすために必要な膜厚を計算したところ、130nmであった。

【0052】そこで、図1(b)に示すように、光学研磨され、よく洗浄された高純度合成石英基板403上に上述の成膜条件でクロム化合物膜404を約130nm 成膜したところ、波長248nmの光の透過率がおよそ5%である本発明のハーフトーン位相シフトフォトマスク用プランクス408を得た。このプランクスの分光透過率曲線を図5に示す。

【0053】 [実施例2] 本発明のハーフトーン位相シフトフォトマスクの実施例を図2の製造工程図に従って説明する。図2(a)に示すように、実施例1で得たブランクス501上に、常法の電子線リソグラフィー法又はフォトリソグラフィー法により、有機物を主成分とする所望のレジストパターン502を得た。次に、同図

(b) に示すように、レジストパターンから露出された

15

半透明膜を、CH: C1: :O: =1:2.5の混合ガス、圧力0.3トールの条件で高周波プラズマ中にさらすことによって、選択的にドライエッチングを行い、所望の半透明膜パターン503を得た。最後に、残ったより剥離し、同図(c)に示すように、ハーフトーン位相シフト部の波長248nm光の透過率が5%であるハーフトーン位相シフトフォトマスク505を得た。なお、このハーフトーン位相シフトフォトマスク505を得た。なお、このハーフトーン位相シアトマスク505を得た。なお、このハーフトーン位相シアトマスク505を得た。なお、このハーフトーン位相シアホスク505を得た。なお、このハーフトーン位相シアスク505を得た。なお、このハーフトーン位相シアスク505を得た。なお、このハーフトーン位相シアスク505を得た。なお、このハーフトーン位相シアスク505を得た。なお、このハーフトーン位相シアスク505を得た。なお、このハーフトーン位相シアスク505を得た。なお、このハーフトーン位相シアスク505を得た。なお、このハーマトーン位相シアスク505を得た。

【0054】 {実施例3} 本発明のハーフトーン位相シフトフォトマスクの別の実施例を以下に説明する。実施例2と同様にして得られたハーフトーン位相シフトフォトマスクを、空気雰囲気の対流式オーブン中で200℃で1時間加熱したところ、ハーフトーン位相シフトかの被長248nm光透過率は約5%から約8%へと変のた。このハーフトーン位相シフトフォトマスクも、透過率にあいても、除去された部分の寸法精度、断面形状、膜厚分布、透過率分布、膜の基板への密着性等全て実用に供することができるものであった。

【0055】〔実施例4〕本発明の単層ハーフトーン位相シフトフォトマスクのさらに別の実施例を図3の製造工程図に従って説明する。図3(a)に示すように、鏡面研磨されたシリコンウエーハー1401上に、スパッタリング法で、以下に示す通りの条件で、フッ素原子を含むクロム化合物膜1402を約50nmの厚さに成膜し、偏光解折用サンプル1407を得た。

【0056】成膜装置 : プレーナー型DCマグネトロンスパッター装置

ターゲッド : 金属クロム

ガス及び流量 : アルゴンガス 7 6 sccm + 四フッ化炭酸ガス 2 4 sccm

スパッター圧力 :約4ミリトール

スパッター電流 :6アンペア

次に、市販の分光エリプソメーター(ソプラ社製ES-4G)で、このサンプル1407の波長250nmでの屈折率 u 及び消衰係数 k を測定したところ、それぞれ u = 1.678、k = 0.169であった。これを、前記のM.Born、E.Wolf 著「P rinciples of Optics」628~632頁に示される金属膜として扱い、フォトマスクの基板として使われる高純度合成石英上に成膜したときに、250nmの波長の透過光の位相を180度ずらすために必要な膜厚を計算したところ、185nmであった。

【0057】そこで、図3(b)に示すように、光学研磨され、よく洗浄された高純度合成石英基板1403上に上述の成膜条件でクロム化合物膜1404を約180nm成膜したところ、波長250nmの光の透過率がおよそ10.5%である本発明の単層ハーフトーン位相シ 50

フトフォトマスク用プランクス1408を得た。このブランクスの分光透過率曲線を図6に示す。

16

【0058】このブランクス上に、常法の電子線リソグラフィー法又はフォトリソグラフィー法により、同図(c)に示すように、有機物を主成分とする所望のレジストパターン1405を得た。次に、同図(d)に示すように、レジストパターンから露出された半透明膜を、CH、C1、:O、=1:2.5の混合ガス、圧力0.3トールの条件で高周波プラズマ中にさらすことに明度ので、選択的にドライエッチングを行い、所望の半透膜のエッチング速度は、約0.6nm/secであった。最後に、残ったレジストを常法により剥離し、同図(e)に示すように、本発明の単層ハーフトーン位相シフトフォトマスク1409を得た。

【0059】この単層ハーフトーン位相シフトフォトマスクも、除去された部分の寸法精度、断面形状、膜厚分布、透過率分布、膜の基板への密着性等全て実用に供することができるものであった。

20 【0060】 (実施例5) 本発明の多層ハーフトーン位相シフトフォトマスクの実施例を図4の製造工程図に従って説明する。図4(a)に示すように、フォトマスク用合成石英基板1601上に、スパッタリング法で、以下に示す通りの条件で、金属クロム膜1602を約40nmの厚さに成膜した。

【 0 0 6 1 】 成膜装置 : プレーナー型 D C マグネトロンスパッター装置

ターゲット : 金属クロム

ガス及び流量 : アルゴンガス 1 0 0 sccm

30 スパッター圧力 :約3ミリトール

スパッター電流 :6アンペア

次に、この上に、実施例4と同条件、同膜厚のフッ素原子を含むクロム化合物膜1603を成膜し、本発明の多層ハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクス1604を得た。このブランクスの分光透過率曲線を図7に示す。このブランクスの波長248nmにおける透過率は5.5%であった。

【0062】このプランクス上に、常法の電子線リソグラフィー法又はフォトリソグラフィー法により、同図(b)に示すように、有機物を主成分とする所望のレジストパターン1605を得た。次に、同図(c)に示すように、レジストパターンから図出された多層ハーフトで相シフト膜を、CH, C1, :O, =1:2.5の混合ガス、圧力0.3トールの条件で高周波プラズマ中にさらすことによって、選択的にドライエッチングを一気に行い、所望の半透明膜パターン1606を得た。最後に、残ったレジストを常法により剥離し、同図(d)に示すように、本発明の多層ハーフトーン位相シフトフォトマスク1607を得た。

【0063】フッ素原子を含むクロム化合物層1603

は、金属クロム膜1602とは同じクロム原子を母体としているので、エッチング特性はほとんど同じであるため、この多層ハーフトーン位相シフトフォトマスクのパターン加工特性は、実施例4に示すような単層ハーフトーン位相シフトフォトマスクとほぼ同じである。

【0064】この多層ハーフトーン位相シフトフォトマスクも、寸法精度、断面形状、膜厚分布、透過率分布、膜の基板への密着性等全て実用に供することができるものであった。

[0065]

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明のハーフトーン位相シフトフォトマスク及びハーフトーン位相シフトフォトマスク用プランクスによると、ハーフトーン位相シフト層に使用するクロム化合物を主体とする層がクロム原子の他に少なくともフッ素原子を含む化合物であるので、短波長露光でも所定以上の透過率が得られ、フッ化クリプトンエキシマレーザー露光等にも使用できるため、高解像度リソグラフィーが実現できる。また、従来型フォトマスクとほとんど同じ方法でマスク化できるため、歩留りの向上、コストの低減が実現 20できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1のハーフトーン位相シフトフォトマスク用プランクスを得る過程を説明するための図である。

【図2】実施例2のハーフトーン位相シフトフォトマスクの製造工程図である。

【図3】実施例4のハーフトーン位相シフトフォトマスクの製造工程図である。

【図4】実施例5のハーフトーン位相シフトフォトマスクの製造工程図である。

【図5】実施例1のハーフトーン位相シフトフォトマス ク用プランクスの分光透過率曲線を示す図である。

【図6】実施例4のハーフトーン位相シフトフォトマスク用プランクスの分光透過率曲線を示す図である。

【図7】実施例5のハーフトーン位相シフトフォトマス ク用プランクスの分光透過率曲線を示す図である。

【図8】スパッタリングガス流量比を変えたときの屈折率と消衰係数の測定値を示す図である。

【図9】スパッタリングガス流量比を変えたときの位相 反転する膜厚を示す図である。

【図10】スパッタリングガス流量比を変えたときの透過率を示す図である。

【図11】スパッタリングガス流量比を変えたときのフッ素原子、炭素原子、酸素原子のクロム原子に対しての相対存在数を示す図である。

18

【図12】ハーフトーン位相シフトリソグラフィーの原理を示す図である。

【図13】従来法を示す図である。

【図14】酸化クロム膜の分光透過率曲線を示す図である。

【符号の説明】

10 101、201…基板

102…位相反転半透明膜

103、203…入射光

202…遮光膜

401…シリコンウエーハー

402…クロム化合物膜

403…高純度合成石英基板

404…クロム化合物膜

407…偏光解折用サンプル

408…ハーフトーン位相シフトフォトマスク用プラン

20 クス

501…ブランクス

502…レジストパターン

503…半透明膜パターン

504…レジスト

505…ハーフトーン位相シフトフォトマスク

1401…シリコンウエーハー

1402…クロム化合物膜

1403…高純度合成石英基板

1404…クロム化合物膜

30 1405…レジストパターン

1406…半透明膜パターン

1407…偏光解折用サンプル

1408…ハーフトーン位相シフトフォトマスク用プランクス

1409…ハーフトーン位相シフトフォトマスク

1601…フォトマスク用合成石英基板

1602…金属クロム膜

1603…クロム化合物膜

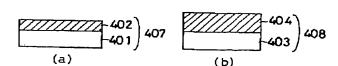
1604…ハーフトーン位相シフトフォトマスク用プランクス

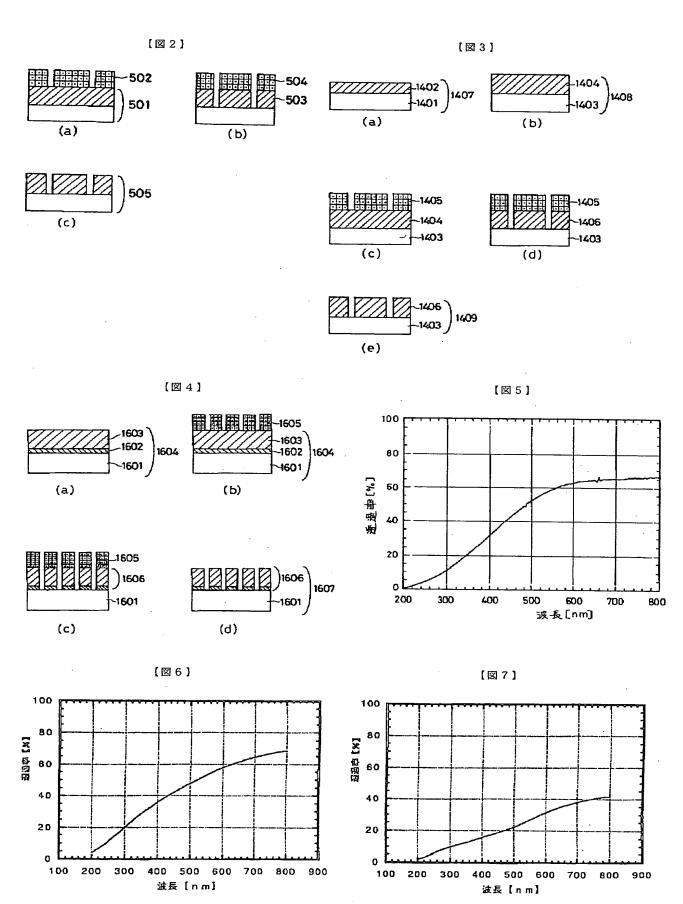
1605…レジストパターン

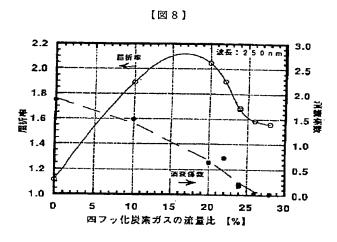
1606…半透明膜パターン

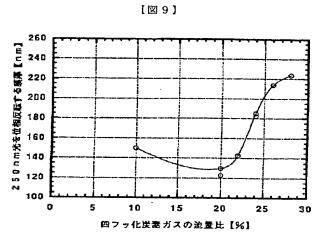
1607…ハーフトーン位相シフトフォトマスク

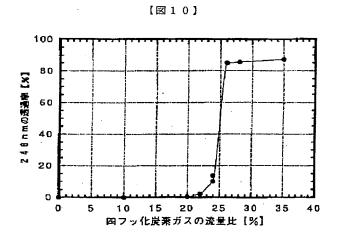
[図1]

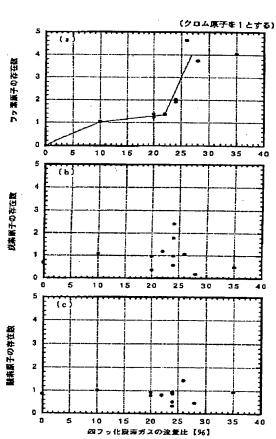






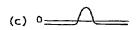


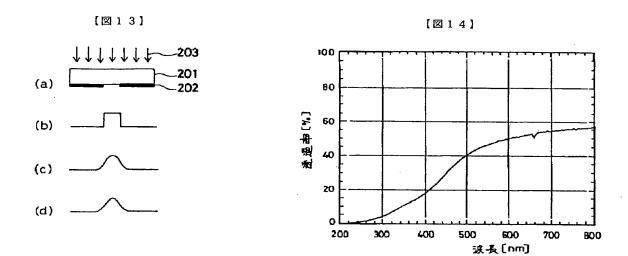




【図11】

(a) 101 (b) 0





フロントページの続き

(72)発明者 林 直也 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号大

日本印刷株式会社内